

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-316230

(43)Date of publication of application : 29.11.1996

(51)Int.Cl.

H01L 21/316

H01L 21/203

H01L 21/31

H01L 21/363

H01L 31/04

(21)Application number : 07-116164

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 15.05.1995

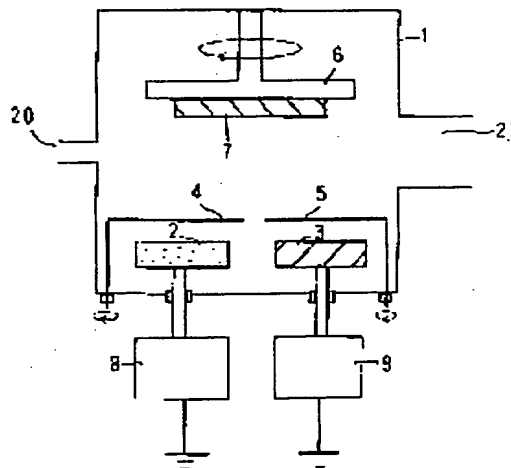
(72)Inventor : NEGAMI TAKAYUKI
TERAUCHI MASAHARU
NISHITANI MIKHIKO
WADA TAKAHIRO

(54) PRECURSOR FOR FORMATION OF SEMICONDUCTOR THIN FILM AND MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR THIN FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the manufacturing method of a precursor whose productivity is excellent, which is suitable for a solar cell with a high energy conversion efficiency, which has a distribution of a band gap, which is composed of a group Ib element, a group IIIa element and a group VIa element and which is suitable for manufacturing a chalcopyrite-structure semiconductor thin film and to provide the manufacturing method of a semiconductor thin film using the precursor.

CONSTITUTION: An oxide target 2 (e.g. $\text{Cu-In}_{0.8}\text{-Ga}_{0.2}\text{-O}$) which contains a group Ib element and a group IIIa element is sputtered, a film is deposited on a substrate 7, an oxide target 3 (e.g. Cu-In-O) whose composition is different from that of the target 2 is sputtered, a film is formed, and a precursor is formed. The precursor is heat-treated in an atmosphere (e.g. mixed gas which contains H_2S and H_2) which contains a group VIa element, and a chalcopyrite-structure semiconductor thin film $[\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{S}_2]$ which is composed of the group Ib element, the group IIIa element and the group VIa element is manufactured.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other

than the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3484259

[Date of registration] 17.10.2003

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-316230

(43) 公開日 平成8年(1996)11月29日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	P I	技術表示箇所
H 0 1 L	21/316		H 0 1 L 21/316	P
	21/203		21/203	S
	21/31		21/31	D
	21/363		21/363	
	31/04		31/04	E
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 11 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-116164

(22) 出願日 平成7年(1995)5月15日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 根上 卓之

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72) 発明者 寺内 正治

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72) 発明者 西谷 幹彦

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

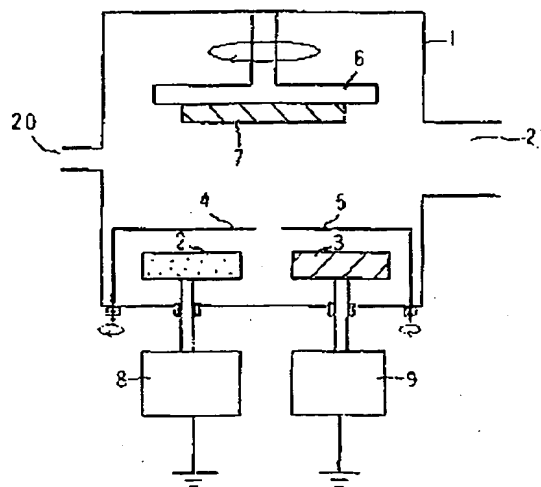
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体薄膜形成用前駆体及び半導体薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 生産性に優れ、高いエネルギー変換効率が得られる太陽電池に適した禁制帯幅の分布を有する Ib 族、IIIa 族と VIa 族元素とからなるカルコパイライト構造半導体薄膜製造に好適な前駆体の製造方法、前記前駆体を用いた半導体薄膜の製造方法を提供する。

【構成】 基体 7 上に Ib 族と IIIa 族元素を含む酸化物ターゲット 2 (例えば、 $\text{Cu-In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{-O}$) をスパッタして膜を増積した後に、ターゲット 2 とは組成の異なる酸化物ターゲット 3 (例えば、 Cu-In-O) をスパッタして膜を作製し前駆体を形成する。前駆体を VIa 族元素を含む雰囲気中 (例えば、 H_2S と H_2 を含む混合ガス) で熱処理することにより Ib 族、IIIa 族と VIa 族元素とからなるカルコパイライト構造半導体薄膜 (Cu(In,Ga)S_2) を製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上に少なくとも2つ以上の組成の異なる Ib 族と IIIa 族元素からなる酸化物薄膜を堆積することを特徴とする半導体薄膜形成用前駆体の製造方法。

【請求項2】 基体上に堆積する Ib 族と IIIa 族元素からなる酸化物が、Ib 族と少なくとも2種類以上の II Ia 族元素を含む酸化物であって、前記酸化物中の2種類以上の IIIa 族元素の組成比をほぼ連続的に順次変化させながら基体上に堆積し、少なくとも2種類以上の II Ia 族元素の組成比が基体上から堆積された酸化物薄膜表面への厚さ方向で連続的に異なるように分布させてなる請求項1に記載の半導体薄膜形成用前駆体の製造方法。

【請求項3】 基体上に堆積する Ib 族と IIIa 族元素からなる酸化物が、Ib 族と少なくとも1種類以上の III a 族元素を含む酸化物からなり、IIIa 族元素中に占める特定の IIIa 族元素の組成比が異なる少なくとも2種類以上の前記酸化物を順次堆積して特定の IIIa 族元素の組成比が異なる2層以上の酸化物薄膜を形成する請求項1に記載の半導体薄膜形成用前駆体の製造方法。

【請求項4】 基体上に堆積する Ib 族と IIIa 族元素からなる酸化物として、IIIa 族元素の種類が異なる2種類以上の酸化物を順次堆積し、IIIa 族元素の種類が異なる2層以上の酸化物薄膜を形成する請求項1に記載の半導体薄膜形成用前駆体の製造方法。

【請求項5】 基体側に接する Ib 族と IIIa 族元素からなる酸化物薄膜中の IIIa 族元素が、少なくともGaを含む元素からなる請求項1～4のいずれかに記載の半導体薄膜形成用前駆体の製造方法。

【請求項6】 基体が、金属体基板あるいは金属薄膜で被覆された絶縁体基板である請求項1～5のいずれかに記載の半導体薄膜形成用前駆体の製造方法。

【請求項7】 基体が、透明導電膜で、または、透明絶縁体膜と透明導電膜で被覆された透明絶縁体基板である請求項1～5のいずれかに記載の半導体薄膜形成用前駆体の製造方法。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載の製造方法により半導体薄膜形成用前駆体を製造し、次いで前記前駆体をVIa 族元素を含む雰囲気中で熱処理することにより、Ib 族、IIIa 族及びVIa 族元素からなるカルコパイライト構造半導体薄膜を形成することを特徴とする半導体薄膜の製造方法。

【請求項9】 熱処理が、更に水素あるいは一酸化炭素のうち少なくとも一つの存在下での熱処理である請求項8に記載の半導体薄膜の製造方法。

【請求項10】 熱処理が、熱処理温度200℃～1000℃の範囲の熱処理である請求項8または9のいずれかに記載の半導体薄膜の製造方法。

【請求項11】 半導体薄膜が太陽電池の光吸収層用の

半導体薄膜である請求項8～10のいずれかに記載の半導体薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は半導体薄膜形成用前駆体及び半導体薄膜の製造方法に関するものであり、特にエネルギー変換効率の高い太陽電池用に好適な半導体薄膜形成用前駆体及び半導体薄膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】Ib 族、IIIa 族とVIa 族元素からなるカルコパイライト構造半導体薄膜であるCuInSe₂を光吸収層に用いた薄膜太陽電池が高いエネルギー変換効率を示し、光照射等による効率の劣化がないという利点を有していることが報告されている。このCuInSe₂は禁制帯幅が約1.0eVであり、太陽光スペクトルとの整合性から最も高い変換効率を得られる光吸収層の禁制帯幅である約1.4eVより小さい。そこで、IIa 族元素であるGaを固溶して禁制帯幅を広げたCu(In, Ga)Se₂薄膜を用いた太陽電池が活発に開発されている。さらに、太陽電池の高効率化を図る方法として光吸収層の禁制帯幅を徐々に変化させる方法がある。禁制帯幅が変化すると光吸収層内部に電界が生じるため光励起されたキャリアを効率よく取り出せる。従って、光電流が増加する。このように禁制帯幅を徐々に変化させるためにGaの組成比が光吸収層の膜厚方向に変化する様に分布させたグレーデッド型Cu(In, Ga)Se₂膜が研究されている。ここで“(In, Ga)”は、InとGaの組成比が膜厚方向に変化している組成であることを意味している。これらの従来のグレーデッド型Cu(In, Ga)Se₂膜は、例えば、Cu、In、Ga各元素成分を金属元素の状態での組成で配合して用いるが、金属の状態では拡散速度がコントロールしにくい、目的通りの組成にすることができなく、厚み方向に組成比の変化した層が目的通りの組成比で得られないと言う問題がある。しかも、大量に作製する場合に組成比のコントロールがしにくいので一定の品質のものが得られにくいと言う問題もある。

【0003】一方、大面積太陽電池を作製するため比較的均一なCuInSe₂薄膜が得られる製造方法として、金属膜上に形成したCuとInの積層薄膜を、H₂、SeあるいはSe蒸気を含む雰囲気中で焼成し、作製するセレン化という方法が報告されている。この方法は、簡単なプロセスであり、CuInSe₂薄膜の製造コストを低減できるという利点を有しているが、焼成工程におけるCu-InとInの相分離による微小領域での組成比のバラツキ及びCuInSe₂以外の異相化合物例えばInSeとかCuSeなどの生成に起因した変換効率の低下が問題となっており、また、金属膜との密着性も余り大きくない。

【0004】セレン化法の問題点を解決する方法とし

て、CuとInを含む酸化物(Cu-In-O)薄膜を形成し、H₂Sガスを含む雰囲気中で焼成してCuInS₂膜を作製する方法を刊行物アプライド フィジックス レター (Applied Physics Letters) 62巻16号 第1943~1945頁に「プリパレーション オブ CuInS₂ フィルムズ バイ サルファライゼーション オブ Cu-In-O フィルムズ (Preparation of CuInS₂ films by sulfuration of Cu-In-O films)」で本発明者らが報告している。

【0005】この報告では酸化物のCuInS₂について述べているが、H₂、Seガスを用いると同様にセレン化物CuInSe₂膜が得られる。この方法はCuとInの酸化物を用いているため、Inの凝集や相分離が生じることなく、大面積で均一組成のCuInS₂やCuInSe₂膜が得られる点で有利な方法である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】酸化物薄膜をカルコゲン雰囲気、例えばH₂、S、H₂、Seで熱処理することによって作製されたカルコバイライト構造半導体薄膜は組成比の均一性や異相生成物が生じにくいという利点を有しているが、高効率化を図るための禁制帯幅の制御を行う試みは報告されていない。グレーデッド型Cu(In, Ga)Se₂膜のように禁制帯幅を変化させる方法は開示されていない。大面積で一様な変換効率を示す太陽電池において、さらに高効率化を図るためには酸化物薄膜を前駆体とした硫化あるいはセレン化法で作製したカルコバイライト構造半導体薄膜の禁制帯幅を意図的に変化させる必要がある。

【0007】また、Cu-In-Oを前駆体として硫化あるいはセレン化法によって作製したCuInS₂やCuInSe₂膜は電極となる下地の金膜との密着性が弱いという問題もあり、安定な変換効率が得られる太陽電池を作製するためには弱い密着性をより強くすることも好ましい。

【0008】本発明は、目的通りの組成比のコントロールが可能で、大面積で一様な変換効率を示す太陽電池に適した禁制帯幅の分布を有するIb族、IIIa族とVIa族元素とからなるカルコバイライト構造半導体薄膜の製造に好適な前駆体の製造方法、前記前駆体を用い生産性に優れた高いエネルギー変換効率が得られる太陽電池を提供し得るカルコバイライト構造半導体薄膜の製造方法、また、基板との密着性に優れたIb族、IIIa族とVIa族元素とからなるカルコバイライト構造半導体薄膜の製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するため、本発明の半導体薄膜形成用前駆体の製造方法は、基体上に少なくとも2つ以上の組成の異なるIb族とIIIa族元素からなる酸化物薄膜を堆積することを特徴とする。

【0010】本発明の半導体薄膜形成用前駆体の製造方法としては、得られる前駆体となる酸化物薄膜の構成方法として3つの好ましい態様がある。第1の態様は、前記本発明方法において、基体上に堆積するIb族とIIIa族元素からなる酸化物が、Ib族と少なくとも2種類以上のIIIa族元素を含む酸化物であって、前記酸化物中の2種類以上のIIIa族元素の組成比をほぼ連続的に順次変化させながら基体上に堆積し、少なくとも2種類以上のIIIa族元素の組成比が基体上から堆積された酸化物薄膜表面への厚さ方向で連続的に異なるように分布させる半導体薄膜形成用前駆体の製造方法である。

【0011】第2の態様は、前記本発明方法において、基体上に堆積するIb族とIIIa族元素からなる酸化物が、Ib族と少なくとも1種類以上のIIIa族元素を含む酸化物からなり、IIIa族元素中に占める特定のIIIa族元素の組成比が異なる少なくとも2種類以上の前記酸化物を順次堆積して特定のIIIa族元素の組成比が異なる2層以上の酸化物薄膜を形成する半導体薄膜形成用前駆体の製造方法である。

【0012】第3の態様は、前記本発明方法において、基体上に堆積するIb族とIIIa族元素からなる酸化物として、IIIa族元素の種類が異なる2種類以上の酸化物を順次堆積し、IIIa族元素の種類が異なる2層以上の酸化物薄膜を形成する半導体薄膜形成用前駆体の製造方法である。

【0013】また、前記いずれかの半導体薄膜形成用前駆体の製造方法においては、基体側に接するIb族とIIa族元素からなる酸化物薄膜中のIIIa族元素が、少なくともGaを含む元素からなることが好ましい。

【0014】また、前記いずれかの半導体薄膜形成用前駆体の製造方法においては、基体が、金属体基板あるいは金属薄膜で被覆された絶縁体基板であることが好ましい。また、前記いずれかの半導体薄膜形成用前駆体の製造方法においては、基体が、透明導電膜で、または、透明絶縁体膜と透明導電膜で被覆された透明絶縁体基板であることが好ましい。

【0015】また、本発明の半導体薄膜の製造方法は、前記いずれかに記載の半導体薄膜形成用前駆体の製造方法により半導体薄膜形成用前駆体を製造し、次いで前記前駆体をVIa族元素を含む雰囲気中で熱処理することにより、Ib族、IIIa族及びVIa族元素からなるカルコバイライト構造半導体薄膜を形成することを特徴とする。

【0016】前記本発明の半導体薄膜の製造方法においては、熱処理が、真に水素あるいは一酸化炭素のうち少なくとも一つの存在下での熱処理であることが好ましい。また、前記いずれかの半導体薄膜の製造方法においては、熱処理が、熱処理温度200℃~1000℃の範囲の熱処理であることが好ましい。

【0017】また、前記いずれかの半導体薄膜の製造方

法は、太陽電池の光吸収層用の半導体薄膜の製造方法として好適である。

【0018】

【作用】Ib族であるCuと2つ以上のIIa族元素であるInとGaからなる金属膜をVIa族元素を含む雰囲気中、例えばH₂Seを含むガス中で熱処理したCu(In, Ga)Se₂膜においても、熱処理温度によってはInとGaの拡散速度の違いから分布が生じる場合がある。しかし、太陽電池として高い変換効率が得られる結晶性に優れたCu(In, Ga)Se₂膜を作製するには500℃以上の高い熱処理温度を必要とし、この場合、InとGaが均一に混合してしまう。従って、意図的に禁制帯幅を変化させることが困難となる。これに対し、例えば2層の酸化物薄膜であるCu-In-OとCu-Ga-Oを用いた場合、高い熱処理温度で焼成してもInとGaの相互拡散の度合いが少ない。従って、前駆体の酸化物薄膜の状態での厚み方向の組成比を所望の組成比にコントロールしておく、IIa族元素の分布が焼成後のカルコパイライト構造半導体薄膜でもほぼ保存されることになる。このことから、前駆体のIIa族元素の分布を制御することにより、カルコパイライト構造半導体の組成比の分布も所望の分布に制御でき、禁制帯幅に変化を与えることが可能となるのである。

【0019】前述した本発明の第1の態様においても基体上に堆積するIb族とIIa族元素からなる酸化物が、Ib族と少なくとも2種類以上のIIa族元素を含む酸化物であって、前記酸化物中の2種類以上のIIa族元素の組成比をほぼ連続的に順次変化させながら基体上に堆積し、少なくとも2種類以上のIIa族元素の組成比が基体上から堆積された酸化物薄膜表面への厚さ方向で連続的に異なるように分布させている。例えば、具体的に例を挙げて説明すると、基体上から膜表面へと2つのIIa族元素であるGaとInの含有率が互々減少と増加するように酸化物薄膜を形成すると、H₂Seガス中で熱処理した後に形成されたCu(In, Ga)Se₂膜におけるGaとInが酸化物薄膜と同様に基体上から膜表面へと減少と増加の分布を示す。この場合、Gaを多く含有している領域の方が禁制帯幅が広くなることから、基体上から膜表面へと禁制帯幅が徐々に狭くなるCu(In, Ga)Se₂膜が得られる。この膜を光吸収層用の半導体薄膜として用いて太陽電池を作製すると、基体上である電極付近で光励起されたキャリアは禁制帯幅変化により生じた内部電界によりpn接合面へと移動する。従って効率よくキャリアを外に取り出すことができ、光電流が増大する。このような禁制帯幅の変化は本発明の第2の態様に示したある特定のIIa族元素の組成比が異なる酸化物膜を複数層堆積した前駆体においても実現が可能となる。

【0020】前記本発明の第2の態様は、基体上に堆積するIb族とIIa族元素からなる酸化物が、Ib族と

少なくとも1種類以上のIIa族元素を含む酸化物からなり、IIa族元素中に占める特定のIIa族元素の組成比が異なる少なくとも2種類以上の前記酸化物を順次堆積して特定のIIa族元素の組成比が異なる2層以上の酸化物薄膜を形成するものであり、各層間に於いてIb族元素の含有割合とIIa族元素の含有割合は各層とも同一であるが、ある特定のIIa族元素の含有割合に注目するとその含有割合が層によって変化しているものである。具体的例をもって説明すると、第1層目がCu-In_{0.6}-Ga_{0.4}-O膜で第2層目がCu-In-O膜と云う組み合わせの場合は、いずれもIb族元素とIIa族元素の含有割合は各層とも同一つまり1:1原子数比率であるが、ある特定のIIa族元素としてInの含有割合に注目すると第1層目が0.8であり第2層目が1の割合になって変化している。もちろん各層ともIIa族元素が2種類以上含まれている組み合わせでも良く、第1層目がCu-In_{0.6}-Ga_{0.4}-O膜で第2層目がCu-In_{0.6}-Ga_{0.4}-O膜と云う組み合わせの場合は、いずれもIb族元素とIIa族元素の含有割合は各層とも同一つまり1:1原子数比率であるが、ある特定のIIa族元素としてInの含有割合に注目すると第1層目が0.6であり第2層目が0.8の割合になって変化しているが、この様な場合も第2の態様に含まれる例である。この様な第2の態様によっても、この酸化物膜をカルコパイライト構造半導体薄膜にした場合に、酸化物薄膜におけるIb族元素とIIa族元素の前記組成比が維持され、堆積された複数層の膜によって禁制帯幅の変化を実現させることができるのである。

【0021】また、本発明の第3の態様は、基体上に堆積するIb族とIIa族元素からなる酸化物として、IIa族元素の種類が異なる2種類以上の酸化物を順次堆積し、IIa族元素の種類が異なる2層以上の酸化物薄膜を形成する態様であるが、このように基体となる電極上に例えばCu-Ga-O膜とCu-In-O膜を順次堆積した前駆体を用いた場合は、この酸化物膜をカルコパイライト構造半導体薄膜にした場合に、同様に基体付近に急激な禁制帯幅変化が生じ、前記と同様に電極付近で生成された光キャリアはこの急激な禁制帯幅変化による内部電界により電極へと移動することが困難となり、電極を介した再結合を防ぐことができる。従って、キャリアは外部に効率よく取り出すことが可能となる。

【0022】次に、堆積する酸化物薄膜のうち、基体側に接するIb族とIIa族元素からなる酸化物薄膜中のIIa族元素が、少なくともGaを含む元素からなる本発明の好ましい態様によれば、例えば、金属膜あるいは金属膜を基板に用いた時、CuInSe₂、あるいはCuInS₂よりもCuGaSe₂、あるいはCuGaS₂の方が密着性が優れており、従って、基体上にGaを少なくとも含有した膜、例えばCu-Ga-O膜あるいはCu-In-Ga-O膜を堆積し、焼成することにより密

着性に優れたカルコバイライト構造半導体薄膜を得ることができ、好ましい。

【0023】また、本発明の半導体薄膜形成用前駆体の製造方法においては、基体が、金属体基板あるいは金属薄膜で被覆された絶縁体基板である好ましい態様とすることにより、金属体基板あるいは金属薄膜は、太陽電池に加工した場合に電極として用いることができ、この態様は半導体薄膜の上から光を照射して用いるいわゆるサブストレート型の太陽電池用として用いることができ好ましい。

【0024】さらに、基体に透明導電膜で、または、透明絶縁体膜と透明導電膜を被覆したガラス等の透明絶縁体上に前述した様な方法で酸化物薄膜を堆積した場合には、この態様はこれらの酸化物薄膜を用いてカルコバイライト構造半導体薄膜を形成し、透明導電膜が被覆されていないガラス等の透明絶縁体面から太陽光を入射して起電力を生じるスーバストレート型太陽電池に適用するのに有効である。この場合は、pn接合面が基体表面付近に形成されるため、前述の構成とは逆に基体上から膜表面へと例えばGaが増加させる分布を設けることにより光キャリアをpn接合面へと移動させる内部電界を生じさせることが可能となる。

【0025】また、本発明の半導体薄膜の製造方法は、前記いずれかに記載の半導体薄膜形成用前駆体の製造方法により半導体薄膜形成用前駆体を製造し、次いで前記前駆体をVIA族元素を含む雰囲気中で熱処理することにより、IB族、IIIA族及びVIA族元素からなるカルコバイライト構造半導体薄膜を形成することを特徴とするので、前述した様にIIIA族元素の膜厚方向への組成変化（組成分布）は、酸化物として堆積することにより、30 所望の組成比にコントロールすることができ、そしてカルコバイライト構造半導体薄膜とするために、VIA族元素を含む雰囲気中で熱処理しても含まれているIIIA族元素例えばInとGaの相互拡散の割合が少なく、従って、前駆体の酸化物薄膜の状態で厚み方向の組成比を所望の組成比にコントロールしておくこと、IIIA族元素の分布が焼成後のカルコバイライト構造半導体薄膜でもほぼ保存されることになり、前駆体のIIIA族元素の分布を制御することにより、カルコバイライト構造半導体の組成比の分布も所望の分布に制御でき、禁制帯幅に変化を与えることが可能となるのである。

【0026】また、前記本発明の半導体薄膜の製造方法において、熱処理が、更に水素あるいは一酸化炭素のうち少なくとも一つの存在下での熱処理である好ましい態様とすることにより、前記酸化物薄膜からVIA族元素を含む雰囲気中で熱処理することによりカルコバイライト構造半導体薄膜を形成する反応が主として酸化物を還元する反応であるので、水素あるいは一酸化炭素は還元作用があるのでかかる半導体薄膜への変換の反応が促進されることになり好ましい。

【0027】また、前記本発明のいずれかの半導体薄膜の製造方法において、熱処理が、熱処理温度200℃～1000℃の範囲の熱処理である好ましい態様とすることにより、この範囲の温度では前記還元反応が良好に進み、また、生成物の分解も少ないので好ましい。

【0028】また、前記発明により製造された半導体薄膜を太陽電池の光吸収層に用いることにより高い変換効率と表面積にしても一様なほぼ均一な変換効率を示す太陽電池を得ることができる。

10 【0029】以上により、高いエネルギー変換効率を得られる生産性に優れた太陽電池用に好適な半導体薄膜形成用前駆体及び半導体薄膜の製造方法を提供できる。

【0030】

【実施例】本発明において用いられるIB族元素としてはCuやAgが用いられるが、特にCuがコストの面から一般的に好ましく用いられる。本発明において用いられるIIIA族元素としてはGa、In、Alなどが挙げられるが、Ga、Inが好ましく用いられる。また、本発明においてVIA族元素としてはS、Se、Teなどが用いられ、特にS、Seが太陽光の吸収に適した禁制帯幅を与えられることから好ましく用いられる。

【0031】また、本発明方法で得られたIB族元素とIIIA族元素の酸化物薄膜からなる半導体薄膜形成用前駆体をVIA族元素を含む雰囲気中で熱処理することにより、IB族、IIIA族及びVIA族元素からなるカルコバイライト構造半導体薄膜を形成する際に用いられるVIA族元素を含む物質としては、前述したVIA族元素単体や、例えばH₂SeやH₂Sなどの水素化合物、CS₂の様な炭化物、(CH₃)₂Seや(C₂H₅)₂Seなどの様な有機金属化合物などを用いることができる。特にVIA族元素の水素化合物が好ましい。

【0032】以下、本発明の具体的な実施例について図面を参照しながら説明するが、本発明はこの実施例のみに限定されるものではない。

実施例1

図1は本発明の一実施例の酸化物膜前駆体を製造する際に用いられるスパッタリング装置の断面模式図である。図1の装置において、ガス導入口20を有する真空容器1内にIB族とIIIA族を含む酸化物からなり組成が異なっている2つのターゲット2と3を用意する。各々のターゲットからの飛翔粒子を運送することができる遮蔽板4とらも設ける。また、回転可能な基板保持板6に基体7を保持する。真空容器の外に各々のターゲットに高周波電力を印可できる高圧電源8と9を用意する。本実施例では、基体7としてガラス基板上にMoを被覆した基体を用いた。Moは太陽電池を作製した場合、オーミック電極として好ましく用いることができるので、ガラス基板上にあらかじめMoを被覆したものである。また、酸化物ターゲット2と3として各々Cu-Ga-OとCu-In-Oの焼結体を用いた。ガス導入口20からAr

と O_2 の混合ガス(体積比 $Ar:O_2=95:5$)を導入し、 8×10^{-1} Torrの真空中で基板保持板6とターゲット2、3間に高電圧を印加しガスをイオン化してターゲットのスパッタリングを行った。この時、膜面で均一な組成を得るため基板保持板6を回転させ遮蔽板4と5を開いてスパッタリングされたターゲットからの飛翔粒子を基体7上に堆積する。ここで、各々のターゲットの高圧電圧8、9の印加電力を調整することにより $Cu-Ga-O$ と $Cu-In-O$ の堆積速度を制御することができる。従って、ターゲットへの印加電力により任意の組成比の $Cu-In-Ga-O$ 膜を基体上に堆積できる。ここでは、膜の堆積開始から終了まで $Cu-Ga-O$ ターゲットへの印加電力を1KWから100Wに、 $Cu-In-O$ ターゲットへの印加電力を50Wから1KWへとそれぞれ直線的に変化させた。得られた酸化物薄膜の前駆体を石英管中に入れ、 Ar 希釈した2vol%の H_2 , Se を含む500 Torrの雰囲気中で、550°Cで1時間熱処理して、IIb族、IIa族とVIA族元素からなるカルコパイライト型構造半導体薄膜である $Cu(In, Ga)Se_2$ 薄膜を形成した。尚、図1中21は排気口を示している。

【0033】図2ならびに図3にそれぞれ得られた酸化物薄膜と $Cu(In, Ga)Se_2$ 薄膜のX線回折パターンを示す。図2の酸化物薄膜では回折ピークが観測されず、アモルファス状態であることがわかる。図3に示した $Cu(In, Ga)Se_2$ 膜では、カルコパイライト構造特有の101ピークが観測され、カルコパイライト型構造半導体薄膜が形成されていることがわかる。また、 $Cu(In, Ga)Se_2$ 膜が $CuInSe_2$ と $CuGaSe_2$ の2つの物質の混合物の場合は回折ピークの分離が観測されるが、112ピーク等が分離されずに観測されていることから、 In と Ga が固溶した $Cu(In, Ga)Se_2$ 膜が得られていることが確認できる。

【0034】次に、図4に本実施例で得られた前駆体膜である $Cu-In-Ga-O$ 薄膜、図5に $Cu(In, Ga)Se_2$ 薄膜の元素分布をオージェ電子分光分析により測定した結果を示す。横軸は膜厚を表わしており、膜厚0が作製した膜の表面を表わしている。それぞれ曲線22と32は Cu 元素、曲線23と33は Ga 元素、曲線24と34は In 元素の分布を示す曲線である。図4から酸化物薄膜 $Cu-In-Ga-O$ の各構成元素のうち Cu が膜厚方向にはほぼ均一に分布あり、 In と Ga は膜表面から基板下の Mo 膜へと直線的にそれぞれ減少、増加していることがわかる。従って、ターゲットへの印加電力により In と Ga の膜中への混入比率を制御できることがわかる。

【0035】図5に示すように $Cu(In, Ga)Se_2$ 薄膜では、酸化物薄膜と同様に、 Cu が膜厚方向に一様に分布し、 In と Ga は膜表面から Mo 膜方向へそれ

ぞれ減少ないし増加していることがわかる。従って、酸化物薄膜の組成分布が $Cu(In, Ga)Se_2$ 膜でも保存されていることがわかる。

【0036】得られた $Cu(In, Ga)Se_2$ 膜(p型半導体膜)上に濃度1.5wt%のアンモニア水を溶媒とし、塩化カドミウムとチオ尿素を用いた溶液析出法により CdS 膜(n型半導体膜)を堆積し、更にスパッタ法により絶縁膜 ZnO と透明電極であるITO膜($In_2O_3-SnO_2$ 膜で SnO の含有割合が5重量%)を堆積して太陽電池を作製した。この太陽電池に、 $AM1.5, 100mW/cm^2$ の光を照射し電流-電圧特性を測定した結果、変換効率12%以上が得られた。これは均一組成の $Cu(In_{0.5}Ga_{0.5})Se_2$ 膜を用いた太陽電池(変換効率約10%)より高い値となっている。

【0037】なお、図6のようなスパッタリング装置を用いても本実施例と同様な In と Ga の分布が膜厚方向に変化している前駆体を作製できる。この場合、 $Cu-Ga-O$ と $Cu-In-O$ ターゲット2、3への印加電力は一定とし、基板保持板6が矢印で示した方向に移動可能となっており、これによって基板7を移動させながらスパッタリングを行うことによって Ga と In の膜の厚み方向での組成比の分布の変化を生じさせる。つまり、基板7が $Cu-Ga-O$ ターゲット2の近傍にある場合は Ga の含有率が多く、 $Cu-In-O$ ターゲット3の上に移動するに従い In の含有率が増加する。この方法を用いると次々に大面積基板に前駆体を作成でき、太陽電池の製造あるいは低価格化を図ることが可能となる。

【0038】実施例2

図7は本発明の別の実施例で得られる酸化物薄膜からなる前駆体の構成断面図である。基体10としてステンレス上に Mo 膜を被覆した金属基板を用いた。 Mo は前述した様に太陽電池を作製した場合、オーミック電極として好ましく用いることができるので採用したものであり、またステンレスは、太陽電池をパッケージに仕上げる場合にいずれパッケージ材料として用いるものの1つであり、ここでは基体材料とパッケージ材料としての両者の役割を持たせたものである。

【0039】この基体10上にまず $Cu-In_{0.5}-Ga_{0.5}-O$ 膜11を約0.2 μm 形成し、その上に $Cu-In-O$ 膜12を約0.8 μm 堆積した。この前駆体を形成するために図1に示す装置を用いた。ターゲット2と3に各々 $Cu-In_{0.5}-Ga_{0.5}-O$ と $Cu-In-O$ の焼結体を用いた。各ターゲットへは1KWの電力を印加し実施例1と同様な Ar と O_2 の混合ガス雰囲気中で、遮蔽板4のみを約10分間前記膜厚となるまで $Cu-In_{0.5}-Ga_{0.5}-O$ 膜を基体上に堆積し、次に、遮蔽板4を閉じ遮蔽板5を約40分間いて $Cu-In-O$ 膜を前記膜厚となるまで堆積した。作製した前駆体を石英管中に入れ約100 Torrの H_2 , S と H_2 の

混合ガス雰囲気中（体積比 $H_2 : S : H_2 = 1 : 3$ ）で550℃・1時間の熱処理を行い $Cu(In, Ga)_2S_2$ 膜を形成した。また、比較のためMoを被覆したステンレス上に約1.0μmの膜厚の $Cu-In-O$ と $Cu-In_{0.5}-Ga_{0.5}-O$ のみをそれぞれ堆積した2つの前駆体を同様な条件で硫化して $CuInS_2$ 膜と $Cu(In_{0.5}, Ga_{0.5})S_2$ 膜を作製した。

【0040】太陽電池を構成するには、光吸収膜上に窓層や透明電極膜等を堆積する工程がある。従って、これらの工程を経て基体から剥離しない光吸収層を作製することがより好ましい。そこで、得られた膜の密着性を調べるため、純水の中に膜を入れて超音波洗浄を約5分行った。その結果、 $CuInS_2$ 膜はほとんどMo上から剥離したが、 $Cu(In, Ga)_2S_2$ 膜と $Cu(In_{0.5}, Ga_{0.5})S_2$ 膜は剥離しなかった。従って、Gaを添加した $CuInS_2$ 膜は太陽電池を構成するにはより好ましいことがわかる。

【0041】得られた $Cu(In, Ga)_2S_2$ 膜と $Cu(In_{0.5}, Ga_{0.5})S_2$ 膜上に前述した様な溶液析出法によりCdS膜を堆積し、更にスパッタ法により透明絶縁膜である ZnO と透明導電膜であるITO膜を堆積して太陽電池を作製した。この太陽電池に、 $AM1.5, 100mW/cm^2$ の光を照射し電流-電圧特性を測定した結果、膜厚方向にInとGaの組成が異なっている $Cu(In, Ga)_2S_2$ 膜を光吸収膜として用いた太陽電池では変換効率12%以上が得られた。これに対し、膜厚方向に組成が変化せず均一組成の $Cu(In_{0.5}, Ga_{0.5})S_2$ 膜を光吸収膜として用いた太陽電池の変換効率は10%であった。これは、異面電極であるMo膜付近に禁制帯幅の広い層がある $Cu(In, Ga)_2S_2$ 膜の方が異面電極を介した光キャリアの再結合が少なく、光電流を多く発生できるからである。

【0042】なお、実施例1と同様に図6のような装置を用いても本実施例と同じ前駆体を作製できる。この場合は、 $Cu-In_{0.5}-Ga_{0.5}-O$ のターゲット2上で基体の移動を止めて所望の膜厚となるまで所定時間スパッタ蒸着を行う。次に、基体を $Cu-In-O$ ターゲット3上へ移動して所望の膜厚となるまで所定時間スパッタ蒸着を行うことにより簡単に前駆体が形成できる。

【0043】また、本実施例は基体としてステンレスを用いたが、MoシートやAlシート等の金属基板を用いても同様な結果が得られる。

実施例3

前記実施例とは異なる酸化物薄膜を前駆体に用いた1b族、IIIA族とVIA族元素からなる半導体薄膜の作製法について述べる。図7において基体10としてアルミナ上にPt膜を被覆した絶縁体基体を用いた。この基体上にまず $Cu-Ga-O$ 膜11を約0.05μm形成し、その上に $Cu-In-O$ 膜12を約1.0μm堆積した。この前駆体を形成するために実施例2と同様に図1

に示す装置を用いた。ターゲット2と3に各々 $Cu-Ga-O$ と $Cu-In-O$ の酸化物を用い、各ターゲットへはそれぞれ、5KWと1KWの電力を印加し実施例1と同様なArとO₂の混合ガス雰囲気中で、遮蔽板4のみを約10分開き前記膜厚となるまで $Cu-Ga-O$ 膜を基板上に堆積し、次に、遮蔽板4を閉じ遮蔽板5を約50分開いて $Cu-In-O$ 膜を前記膜厚となるまで堆積した。また、比較のため同じ基板上に $Cu-In-O$ のみの膜を約1.0μm堆積した前駆体を作製した。

【0044】この様にして得られたそれぞれ2層構造と1層構造の前駆体を石英管中に入れ約500 Torrの H_2, S とArと H_2 の混合ガス雰囲気中（体積比 $H_2 : S : Ar : H_2 = 1 : 10 : 3$ ）で550℃・1時間の熱処理を行い2層構造の $Cu(In, Ga)_2S_2$ 膜と1層構造の $CuInS_2$ 膜を形成した。

【0045】得られた膜を純水中に入れ超音波洗浄を5分間行った結果、 $CuInS_2$ 膜はPt上からほとんど剥離したが、 $Cu(In, Ga)_2S_2$ 膜の剥離は観測されなかった。約0.05μmの薄い $Cu-Ga-O$ 膜を金属電極上に堆積するだけで密着性が増すことがわかる。

【0046】得られた $Cu(In, Ga)_2S_2$ 膜上に前述した様な溶液析出法によりCdS膜を堆積し、更にスパッタ法により透明絶縁膜 ZnO と透明導電膜ITO膜を堆積して太陽電池を作製した。この太陽電池に、 $AM1.5, 100mW/cm^2$ の光を照射し電流-電圧特性を測定した結果、2層構造の $Cu(In, Ga)_2S_2$ 膜太陽電池では変換効率11%以上が得られた。実施例2の $Cu(In, Ga)_2S_2$ 膜太陽電池より若干効率が劣る理由としては、格子定数が大きく異なる $CuGaS_2$ 膜上に $CuInS_2$ 膜が成長するため、実施例2の膜より結晶性が劣化し、光キャリアの捕獲中心が増加するためと考えられる。本発明は変換効率の点からは実施例2に劣るが、単純な組成の酸化物ターゲットを使用しているためスパッタによるターゲットの組成ずれがなく、所望の組成の酸化物膜を堆積できるので、性能の再現性は優れている。

【0047】実施例4

光をガラス等の透光性基板側から入射するスーパーストレイト形太陽電池へ適用した本発明の実施例について述べる。

【0048】図8に本実施例の酸化物薄膜からなる前駆体の構成を示す。基体13としてはガラス上に透明導電膜 $ZnO:Al(2nO \cdot Al, O)$ の含有率が2重量%と透明絶縁膜 ZnO を順次堆積した基体を用いた。基体13上に、まず $Cu-(In_{0.5}-Ga_{0.5})-O$ 膜14を堆積し、その上に、 $Cu-(In_{0.5}-Ga_{0.5})-O$ 膜15を堆積した。最後に、 $Cu-(In_{0.5}-Ga_{0.5})-O$ 膜16を堆積した。酸化物膜14、15、16の膜厚はそれぞれ0.1、0.6、

0.3 μm である。この前駆体を作製するために図1に示す装置にもう一つスパッタ源としてターゲットと高圧電源と遮蔽板を追加した装置を用いた。ターゲットとしては、 $\text{Cu-In}_{0.4}\text{-Ga}_{0.6}\text{-O}$ と $\text{Cu-In}_{0.3}\text{-Ga}_{0.7}\text{-O}$ と $\text{Cu-In}_{0.2}\text{-Ga}_{0.8}\text{-O}$ の3つを用い、実施例1と同様な雰囲気中でそれぞれのターゲットに0.5KW、1KW、1KWの高周波電力を印加しスパッタリングを行った。また、各々上記した膜厚となるように遮蔽板の開閉を行った。作製した酸化物薄膜の前駆体を石英管に入れ、Ar希釈した2vol%の H_2 、Seと H_2 を含む500 Torrの雰囲気中（体積比 $\text{Ar}:\text{H}_2:\text{Se}:\text{H}_2 = 10:1$ ）で、550°Cで1時間熱処理して、厚さ方向にInとGaの組成比が異なる Cu(In,Ga)Se_2 薄膜を形成した。

【0049】前駆体とセレン化後の Cu(In,Ga)Se_2 膜の膜厚方向の組成分布をオージェ電子分光法により分析した結果をそれぞれ図9と図10に示す。図9と図10においてそれぞれ42と52はCuの組成比を示す曲線であり、43と53はInの組成比を示す曲線であり、44と54はGaの組成比を示す曲線である。酸化物前駆体中のCu、In、Gaの分布が Cu(In,Ga)Se_2 膜中でも保存されていることがわかる。従って、酸化物前駆体の組成分布によりセレン化あるいは硫化後に生成されたカルコパイライト構造半導体薄膜中の組成を制御できることがわかる。このことから、高い変換効率が得られる太陽電池の禁制帯幅の分布を設計することが可能となる。例えば、Gaの含有率が增加すると Cu(In,Ga)Se_2 の禁制帯幅が広がることから、窓層 ZnO との界面にGaの含有率が高い層を設けることにより、pn接合の禁制帯幅に依存する開放端電圧の増加が期待できる。得られた Cu(In,Ga)Se_2 膜上に表面電極としてAu膜を約0.15 μm 蒸着して太陽電池を作製した。この太陽電池に、AM1.5、100 mW/cm^2 の光を照射し電流-電圧特性を測定した結果、変換効率11%以上の太陽電池が得られた。これは、各成分元素をそのまま蒸着法で蒸着して作製したスーパーストレイト形 Cu(In,Ga)Se_2 太陽電池の変換効率約8%より高い値である。

【0050】なお、本発明の前駆体も図6で示した装置を用いて作製することができる。この場合は、図6にスパッタ源となるターゲットとそれに電力を印加する高圧電源を一つ追加すれば実施例2と同様な手順で前駆体を形成できる。

【0051】また、本発明では透明導電膜と透明絶縁体膜として各々 $\text{ZnO}:\text{Al}$ と ZnO を用いたが、透明導電膜としては SnO_2 あるいはITOを、透明絶縁体膜としては Al_2O_3 や TiO_2 等を用いても同様な結果が得られる。

【0052】

【発明の効果】本発明の半導体薄膜形成用前駆体の製造

方法によれば、IIIa族元素の組成をその膜厚方向に所望の組成でコントロールし得る少なくとも2つ以上の組成の異なるIb族とIIIa族元素からなる酸化物薄膜を基体上に堆積することができる半導体薄膜形成用前駆体の製造方法を提供し得る。この前駆体を用いて意図的に禁制帯幅に変化を設けたIb族、IIIa族とVI族aからなるカルコパイライト構造半導体薄膜を形成することが可能となる。従って、太陽電池の変換効率を高めるのに適した光吸収層を設計し、作製することが可能な前駆体の製造方法を提供し得る。

【0053】また、前記半導体薄膜形成用前駆体の製造方法に於いて、基体上に堆積するIb族とIIIa族元素からなる酸化物が、Ib族と少なくとも2種類以上のIIa族元素を含む酸化物であって、前記酸化物中の2種類以上のIIIa族元素の組成比をほぼ連続的に順次変化させながら基体上に堆積し、少なくとも2種類以上のIIa族元素の組成比が基体上から堆積された酸化物薄膜表面への厚さ方向で連続的に異なるように分布させる本発明の好ましい態様によれば、酸化物を用いているので2種類以上のIIIa族元素の組成比をほぼ連続的に順次膜厚方向に所望の通りに変化させながら基体上に堆積できる。したがってカルコパイライト構造半導体薄膜とした場合に禁制帯幅に変化を設けたIb族、IIIa族とVI族aからなるカルコパイライト構造半導体薄膜を形成することが可能となる。従って、太陽電池の変換効率を高めるのに適した光吸収層を設計し、作製することが可能な前駆体の製造方法を提供し得る。

【0054】また、前記半導体薄膜形成用前駆体の製造方法に於いて、基体上に堆積するIb族とIIIa族元素からなる酸化物が、Ib族と少なくとも1種類以上のIIIa族元素を含む酸化物からなり、IIIa族元素中に占める特定のIIIa族元素の組成比が異なる少なくとも2種類以上の前記酸化物を順次堆積して特定のIIIa族元素の組成比が異なる2層以上の酸化物薄膜を形成する本発明の好ましい態様によっても、酸化物を用いる事により、特定のIIIa族元素の組成比を膜厚方向で所望の割合で異ならせた2層以上の酸化物薄膜を形成し得る。したがってカルコパイライト構造半導体薄膜とした場合に禁制帯幅に変化を設けたIb族、IIIa族とVI族aからなるカルコパイライト構造半導体薄膜を形成することが可能となる。従って、太陽電池の変換効率を高めるのに適した光吸収層を設計し、作製することが可能な前駆体の製造方法を提供し得る。

【0055】また、前記半導体薄膜形成用前駆体の製造方法に於いて、基体上に堆積するIb族とIIIa族元素からなる酸化物として、IIIa族元素の種類が異なる2種類以上の酸化物を順次堆積し、IIIa族元素の種類が異なる2層以上の酸化物薄膜を形成する本発明の好ましい態様によっても、酸化物を用いる事により、所望の組成で膜厚方向のIIIa族元素の種類が異なるIb族とI

IIa族元素からなる酸化物薄膜を基体上に堆積することができる半導体薄膜形成用前駆体の製造方法を提供し得る。したがってカルコバイライト構造半導体薄膜とした場合に禁制帯幅に変化を設けた Ib族、IIIa族とVI族aからなるカルコバイライト構造半導体薄膜を形成することが可能となる。従って、太陽電池の変換効率を高めるのに適した光吸収層を設計し、作製することが可能な前駆体の製造方法を提供し得る。

【0056】また、本発明の半導体薄膜形成用前駆体の製造方法に於いて、基体側に接するIb族とIIIa族元素からなる酸化物薄膜中のIIIa族元素が、少なくともGaを含む元素からなる本発明の好ましい態様とする事により、カルコバイライト構造半導体薄膜とした場合に基体や下地の電極との密着性の優れた半導体薄膜を得る事ができる。

【0057】また、本発明の半導体薄膜形成用前駆体の製造方法において、基体が、金属体基板あるいは金属薄膜で被覆された絶縁体基板である好ましい態様とすることにより、金属体基板あるいは金属薄膜は、太陽電池に加工した場合に電極として用いることができるので、この態様は半導体薄膜の上から光を照射して用いるいわゆるサブストレート型の太陽電池用として用い得る。

【0058】また、本発明の半導体薄膜形成用前駆体の製造方法において、基体が、透明導電膜で、または、透明絶縁体膜と透明導電膜で被覆された透明絶縁体基板である好ましい態様とすることにより、太陽電池に加工した場合にガラス等の透明絶縁体面から太陽光を入射して起電力を生じるスーパーストレート型太陽電池として用い得る。

【0059】また、前述した本発明の半導体薄膜形成用前駆体の製造方法のいずれかに記載の製造方法により半導体薄膜形成用前駆体を製造し、次いで前記前駆体をVIa族元素を含む雰囲気中で熱処理することにより、Ib族、IIIa族及びVIa族元素からなるカルコバイライト構造半導体薄膜を形成する本発明の半導体薄膜の製造方法においては、前述した様に、前駆体の酸化物薄膜の状態でIIIa族元素の厚み方向の組成比を所望の組成比にコントロールしておくこと、IIIa族元素の分布がカルコバイライト構造半導体薄膜でもほぼ保存されることになり、カルコバイライト構造半導体の組成比の分布も所望の分布に制御でき、厚み方向に禁制帯幅の変化した半導体薄膜の製造方法を提供し得る。従って、太陽電池の変換効率を高めるのに適した光吸収層として有用な半導体薄膜の製造方法を提供し得る。

【0060】また、本発明の半導体薄膜の製造方法において、熱処理が、更に水素あるいは一酸化炭素のうち少なくとも一つが存在下での熱処理である好ましい態様とすることにより、前記酸化物薄膜からカルコバイライト構造半導体薄膜への交換の反応が促進され、好ましい。

【0061】また、本発明の半導体薄膜の製造方法にお

いて、熱処理が、熱処理温度200℃～1000℃の範囲の熱処理である好ましい態様とすることにより、この範囲の温度では前記還元反応が良好に進み、また、生成物の分解も少ない半導体薄膜の製造方法を提供し得る。

【0062】また、前記発明により製造された半導体薄膜を太陽電池の光吸収層に用いることより高い変換効率と大面積にしても一様な変換効率を示す太陽電池を得ることができる。

【0063】以上により、高いエネルギー変換効率を得られる生産性に優れた太陽電池用に好適な半導体薄膜形成用前駆体及び半導体薄膜の製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の酸化物薄膜前駆体の製造する際に用いられるスパッタリング装置の断面模式図。

【図2】本発明の一実施例で得られた酸化物前駆体のX線回折パターンを示す図。

【図3】本発明の一実施例で得られたCu(In, Ga)Se₂膜のX線回折パターンを示す図。

【図4】本発明の一実施例で得られた酸化物前駆体膜の厚み方向の組成分布を示す図。

【図5】本発明の一実施例で得られたCu(In, Ga)Se₂膜の厚み方向の組成分布を示す図。

【図6】本発明の一実施例の酸化物薄膜前駆体の製造する際に用いられる別のスパッタリング装置の断面模式図。

【図7】本発明の一実施例で得られた酸化物前駆体膜の構成断面図。

【図8】本発明の別の実施例で得られた酸化物前駆体膜の構成断面図。

【図9】本発明の別の実施例で得られた酸化物前駆体膜の厚み方向の組成分布を示す図。

【図10】本発明の一実施例で得られたCu(In, Ga)Se₂膜の厚み方向の組成分布を示す図。

【符号の説明】

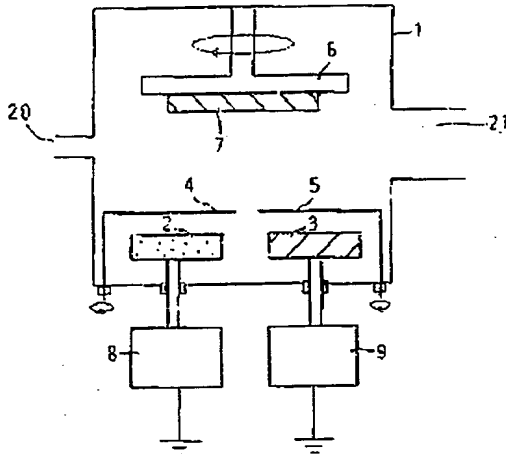
- 1 真空容器
- 2 酸化物ターゲット
- 3 酸化物ターゲット
- 4 遮蔽板
- 5 遮蔽板
- 6 基板保持板
- 7 基体
- 8 高圧電源
- 9 高圧電源
- 10 基体
- 11 酸化物薄膜(Cu-In_x-Ga_{1-x}-O)
- 12 酸化物薄膜(Cu-In-O)
- 13 基体
- 14 酸化物薄膜(Cu-In_x-Ga_{1-x}-O)
- 15 酸化物薄膜(Cu-In_x-Ga_{1-x}-O)
- 16 酸化物薄膜(Cu-In_x-Ga_{1-x}-O)
- 22 Cu元素分布曲線

- 23 Ga元素分布曲線
 24 In元素分布曲線
 32 Cu元素分布曲線
 33 Ga元素分布曲線
 34 In元素分布曲線
 42 Cu元素分布曲線

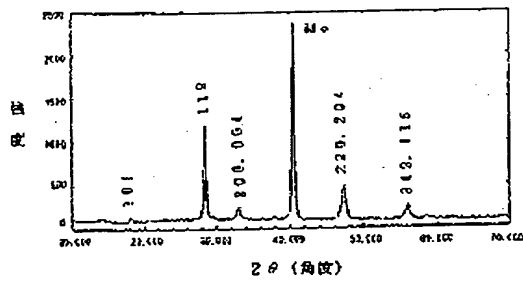
- * 43 In元素分布曲線
 44 Ga元素分布曲線
 52 Cu元素分布曲線
 53 In元素分布曲線
 54 Ga元素分布曲線

*

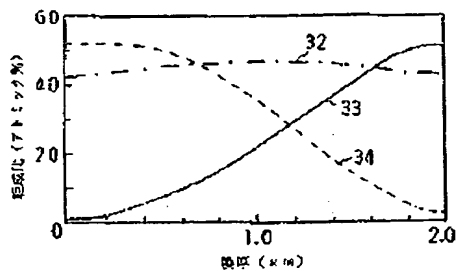
【図1】



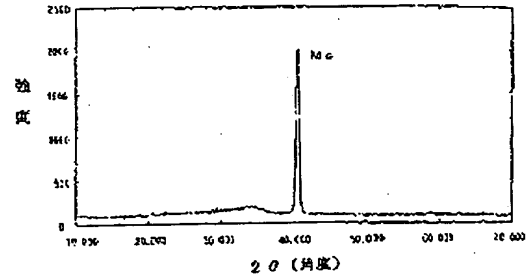
【図3】



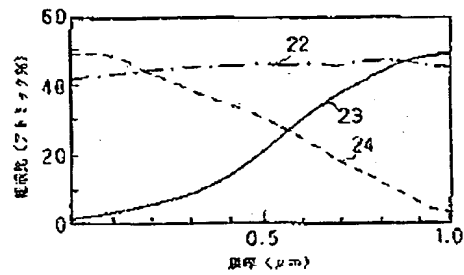
【図5】



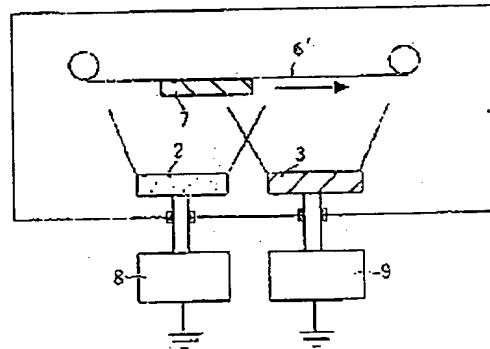
【図2】



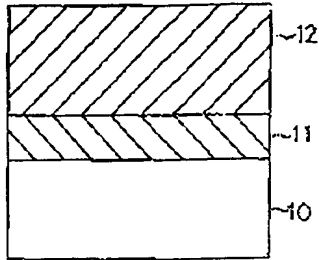
【図4】



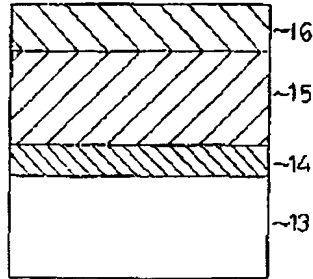
【図6】



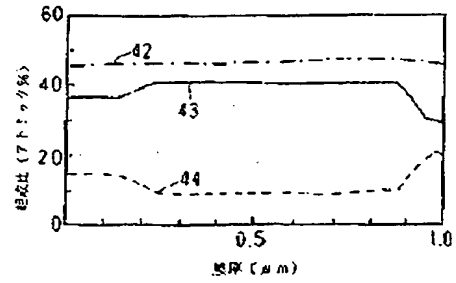
【図7】



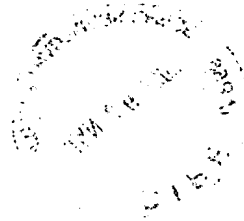
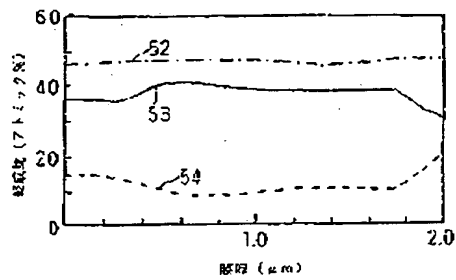
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 和田 隆博
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.